

AAKanamari, Hiroo et al. ⑨ 日本国特許庁 (JP)
Sumitomo

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-164740

⑥Int.Cl.¹
C 03 B 37/018
G 02 B 6/00識別記号
356府内整理番号
Z-8821-4G
A-7036-2H⑩公開 平成1年(1989)6月28日
6-28-89

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

②特願 昭62-322955

②出願 昭62(1987)12月22日

⑦発明者 金森 弘雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑦発明者 石黒 洋一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑦発明者 浦野 章 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑦発明者 大賀 裕一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

⑦出願人 住友電気工業株式会社

⑦代理人 弁理士 内田 明 外3名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度900～1100℃の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

(2) 脱水・還元剤ガスが CCl_4 及び O_2 からなりかつ両者のモル濃度比が $0.5 \leq O_2 / CCl_4 < 1$ の範囲内のものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用コア母材の製造方法。

(3) 脱水・還元剤ガスが CO 及び Cl_2 からなるものである特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(4) 脱水・還元剤ガスが $SOCl_2$ である特許請求

の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(5) 脱水・還元剤ガスが S_2Cl_2 である特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の製造方法。

(6) 不活性ガスが H_2 である特許請求の範囲第1ないし第5項のいずれかに記載される光ファイバ用母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光ファイバ用母材の製造方法に関するもので、特しくはコアが実質的に純粋な石英ガラスからなる光ファイバのコア用母材の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

コアが実質的に純粋な石英(SiO_2)ガラスからなる光ファイバは、コアにその屈折率を調整するための添加物(最も一般的には GeO_2)を含む光ファイバに比べ、添加物の存在に起因する放射線或いは水蒸により誘起される伝送損失

の増加が少ないので、放射線環境下或いは水素が拡散侵入する危険のある環境下で使用しうる光ファイバケーブル用として信頼性が高く有用である。さらに、放射線や水素への暴歎のない初期状態においてもコアに添加物を含まないことでよりレイリー散乱を低く抑えることができ、低損失な光ファイバを実現できる。

このような純粋石英コア光ファイバの構造の具体例を表1にまとめる。クラッドとしてフッ素添加石英ガラス(F - SiO₂ ガラス)或いは低屈折率樹脂を用いることにより、種々の構造の光ファイバを構成できる。

(3)

表 1 純粋石英コア光ファイバの構造例

番号	ファイバの種類	クラッド	コア径	コア・クラッド間の屈折率差
1	シングルモードファイバ	F - SiO ₂ ガラス	4～10 μm	0.5～0.8%
2	ステップインデックスファイバ	F - SiO ₂ ガラス	50～100 μm	0.5～1.0%
3	/	低屈折率樹脂	100～400 μm	1.0%以上

(4)

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来、この種の光ファイバのコア部を合成する生産性に優れた手段としては、VAD法のようにガラス原料の火炎加水分解反応により SiO_2 ガラス微粒子の堆積体を合成し、然る後に加熱脱水処理及び加熱透明化する方法がある。

ところが、この種の方法で作製したコア用母材を用いた純粋石英（以下純 SiO_2 とも称す）コア光ファイバにおいては波長 $0.63 \mu\text{m}$ における吸収が大きくなるという問題が生ずる場合があつた。この波長は伝送用の光波長とは異なるが、 $0.63 \mu\text{m}$ における吸収はいわゆる非架橋酸素欠陥（Non Bridging Oxygen associated Hole Center:NBOHCと略す）の存在によると考えられており、この存在は光ファイバの耐水素特性を悪化させて該ファイバの長期安定性、信頼性の低下につながるものであるため光ファイバの実用化には重大な問題であつた。

本発明はこのような欠陥量の少ないコア用母材の作製方法を意図してなされたものである。

(5)

を脱水・還元剤ガスを含む不活性ガス雰囲気下、温度 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲内で加熱することにより脱水・還元処理した後透明化することを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法に関する。

本発明における脱水・還元剤ガスとしては、 CO_2 及び O_2 からなるガス、 CO 及び O_2 からなるガス、 SO_2 、 S_2O_2 を用いることが特に好ましい。また CO_2 及び O_2 からなるガスの場合は、両者のモル濃度比が $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CO}_2 < 1$ の範囲内のものを用いる必要がある。また不活性ガスとしては He ガスを用いることが好ましい。

本発明においては、VAD法その他の公知技術により作成したガラス微粒子堆積体（ストート体）を還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気で $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することにより該ストート体を脱水処理する。この還元性ガスと脱水剤ガスの共存雰囲気とは、 CO_2 と O_2 、 CO と O_2 、 SO_2 又は S_2O_2 のうちのいずれかと He 、又は特の不活性ガス、好ましくは He

(7)

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはコア用母材作製方法について、研究を重ね、該欠陥量と、コア用ガラス微粒子堆積体の加熱脱水処理時の雰囲気ガスの組成とに密接な関係があることを見出した。

即ち SiO_2 ガラスを高張力で纏引すると $0.63 \mu\text{m}$ に大きな吸収が発生する。このメカニズムは未だ明確でないが、有力な説として母材中の $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ という結合が切れ、 $\equiv \text{Si}-\text{O} \equiv$ という欠陥を作りこれが $0.63 \mu\text{m}$ 吸収となつて表れるという説がある。そこで、本発明者らはコア材中の $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 結合を少なくするために VAD 法でコア材（純 SiO_2 ガラス微粒子堆積体）を作り、脱水、透明化処理するときにガラス中の酸素含有量を減らすため還元雰囲気とすることを考えつき、本発明に到達した。

すなわち本発明は実質的に純粋な石英ガラスのコアを有する光ファイバ用母材を作製するにあたり、コア用の純石英ガラス微粒子堆積体を加熱により透明化する工程において、該堆積体

(6)

からなる雰囲気である。 CO_2 と O_2 の場合は $0.5 \leq \text{O}_2/\text{CO}_2 < 1$ の範囲内に両者の濃度を調整して行なうが、この理由は作用の項で説明する。

脱水処理に要する時間はストート体の大きさに応じて適当に選択することができる。加熱手段としては均熱炉、ゾーン炉のいずれによつてもよい。

以上の脱水処理の後に、該ストート体を 1600°C 程度の高温に加熱して透明化し、コア用透明ガラス体（コア用母材）を得る。このときの雰囲気は脱水処理の際の雰囲気と同じ或いは He 等不活性ガスのみの雰囲気でも差しつかえない。

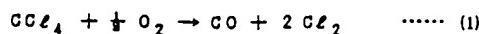
第1図(A)に均熱炉を用いる場合を示すが、炉心管 22 の内部にストート体 25 を収容しておき、はゞストート体の全長にわたる長さを持つヒータ部 24 により加熱する。雰囲気ガスは導入口 28 より供給され、流量計 26、バルブ 27 を経て排出口 29 により排気される。21 は支持棒、23 は炉である。

(8)

ゾーン炉を用いる場合は、第1図(B)に示すように炉心管22に収容したストート体25を所定の速度で引き上げ又は引き下げ、短いヒータ部24を有する炉23を通過させることにより加熱する。雰囲気ガス導入と排出は第1図(A)の場合と同様である。

[作用]

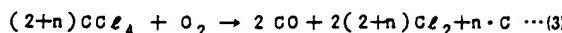
本発明の脱水工程における雰囲気ガスの作用を COCl_4 と O_2 からなる雰囲気の場合を例にして説明する。 COCl_4 と O_2 を加熱炉に導入すると、



上記(1)式のように還元剤となる CO ガスが発生する。このときの COCl_4 と O_2 の比率は、流量比で下記(2)式の範囲内とすることが好ましい。

$$0.5 \leq \text{O}_2 / \text{COCl}_4 < 1 \quad \dots\dots (2)$$

$\text{O}_2 / \text{COCl}_4 < 0.5$ では下記(3)式のように反応して、C(カーボン)が析出してストートに堆積してしまう。



逆に $\text{O}_2 / \text{COCl}_4 > 1$ では下記(4)式のように反応

(9)

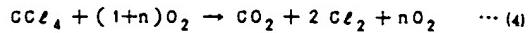
得られたコア用純 SiO_2 ガラス母材を電気抵抗炉で 1900°C に加熱して 10mm に延伸した。この母材を第2図に示す構成の出発材 1 としてその外周部上に SiO_2 のみからなる多孔質ガラス体 2 を形成した。3 は合成用バーナである。この多孔質ガラス体部 2 に表3の条件で脱水、フッ素添加、透明化の加熱処理を施し透明ガラス化した。

表 3

条件 処理工序	温 度	雰囲気: 流量
第1回	1050°C	Cl_2 : 600cc/min He : 150/l/min
第2回	1250°C	SF_6 : 18/l/min
第3回	1600°C	SF_6 : 18/l/min

得られた透明ガラス体を電気抵抗炉にて再度 10mm に延伸し上記と同様の方法でスリットし、再度表3の条件で脱水還元、フッ素添加、透明化の各処理を行なつた。得られた純石英コア・フッ素添加クラッドからなる透明ガラス体を線

して、雰囲気中の O_2 が過多になつてしまふ。



このように脱水作用を有する Cl_2 ガスと、還元作用のある CO ガスが共存する雰囲気で脱水・透明化することによつて、ガラス中の酸素含有量が低減され従来品よりも線引後の欠陥量が少ない光ファイバが得られたと考えられる。

[実施例]

実施例 1

VAD 法により作製したコア用純 SiO_2 ガラス微粒子堆積体を第1図(B)に示すようなゾーン炉で表2の条件で、酸素流量 $\times (\text{cc}/\text{分})$ を種々変えて加熱処理した。

表 2

条件 処理	温 度	雰囲気: 流量
脱水還元	1050°C	COCl_4 : 200cc/min O_2 : xcc/min He : 100/l/min
透明化	1600°C	He : 100/l/min

(10)

速 100mm/min、張力 10g で外径 125μm のファイバに線引した。該ファイバの屈折率分布は第3図に示すものであつた。またそれぞれのファイバの 0.65μm における吸収量 $\Delta\alpha$ と、コア脱水時の O_2 流量 $\times (\text{cc}/\text{分})$ との関係を調べたところ、第4図に示すとおりであり、 $\text{COCl}_4 / \text{O}_2$ が 1 を越えると、急激に $\Delta\alpha$ が増加することがわかる。なお、0.65μm における吸収量 $\Delta\alpha$ (dB/km) は、第5図に示すように欠陥等のない純 SiO_2 の場合の伝送損失口からの当該ファイバの伝送損失の増加量である。

実施例 2

実施例 1 と同様に作製したコア用ガラス微粒子堆積体の脱水、透明化を還元処理剤として「 COCl_4 と O_2 」の代りに SOCl_2 200cc/min を用いてその他の条件は表2と同じ行なつた。以下は実施例 1 と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化した。得られたファイバは $\Delta\alpha = 1.0 \text{ dB/km}$ であつた。

実施例 3

(11)

実施例1と同様に作製したコア用ガラス微粒子堆積体の脱水・透明化を、還元処理剤として「 COCl_4 と O_2 」の代わりに、 $\text{CO} 500 \text{ cc}/\text{分}$ 、 $\text{Cl}_2 600 \text{ cc}/\text{分}$ を用いて、その他の条件は表2と同じで行なつた。以下は実施例1と同様にして光ファイバ用母材を作製し、ファイバ化したところ、このものの $\Delta\alpha$ は $1.5 \text{ dB}/\text{km}$ であつた。

実施例4

実施例2、3と同様に表2の条件のうち「 COCl_4 と O_2 」のみを $\text{S}_2\text{Cl}_2 200 \text{ cc}/\text{分}$ に代え、その他は実施例1と同じにしてファイバを得た。このファイバの $\Delta\alpha$ は $0.7 \text{ dB}/\text{km}$ と非常に低いものであつた。

比較例1

実施例1において、表2の「 COCl_4 と O_2 」に代えて $\text{Cl}_2 600 \text{ cc}/\text{分}$ を用いた以外は同じにしてファイバを得た。このものの $\Delta\alpha$ は $3.0 \text{ dB}/\text{km}$ と高かつた。

比較例2

13

実施例1において、表2の「 COCl_4 と O_2 」に代えて、 $\text{Cl}_2 600 \text{ cc}/\text{分}$ と $\text{O}_2 600 \text{ cc}/\text{分}$ とを用いて以外は同じにしてファイバを得た。このものの $\Delta\alpha$ は $6.0 \text{ dB}/\text{km}$ と非常に高かつた。

以上のように本発明による還元・脱水処理を行つたコア用母材を用いた実施例1～4のファイバはいずれも $0.63 \mu\text{m}$ における吸収が低減されているが、従来の Cl_2/H_2 雰囲気による比較例1は $0.63 \mu\text{m}$ における吸収が高く、さらに酸化雰囲気での脱水処理をした比較例2は $0.63 \mu\text{m}$ における吸収が非常に高い。この結果から本発明の方法が欠陥量の少ない光ファイバ用母材を製造できることは明らかである。

〔発明の効果〕

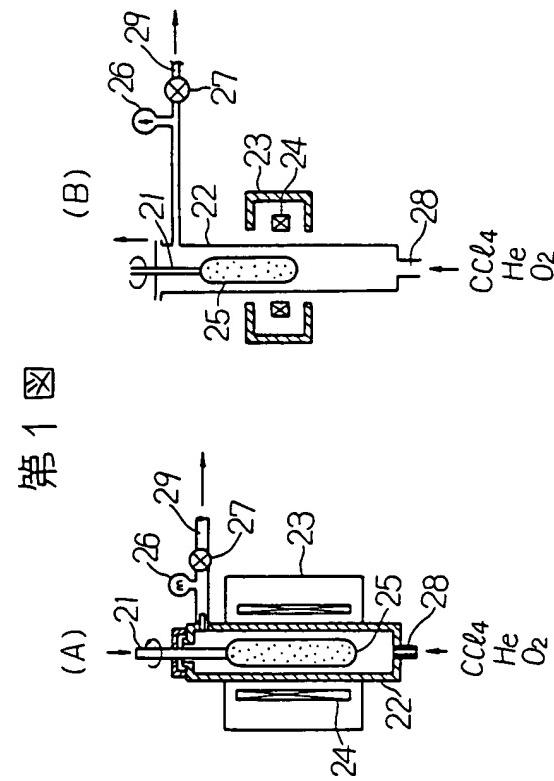
本発明はコア用の純 SiO_2 ガラス微粒子堆積体を還元性雰囲気で加熱して脱水処理するので、ガラス中の酸素量が減り、 $0.63 \mu\text{m}$ における吸収を少なくできるという利点がある。その結果、本発明は耐水蒸気特性に優れた信頼性のある光ファイバ用母材を製造できる。

14

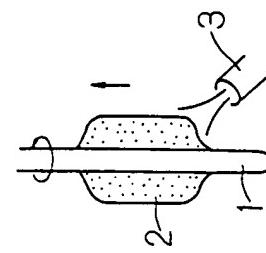
4 図面の簡単な説明

第1図(A)及び(B)は本発明の実施態様を説明する概略断面図であつて、第1図(A)は均熱炉の場合、同(B)はゾーン炉の場合を示す。第2図は本発明の実施例におけるクラッド部のスタート付け工程の概略説明図であり、第3図は実施例1で得たファイバの屈折率分布構造を示す図である。第4図は実施例1におけるコア母材の脱水・還元処理工程で、酸素量($\times \text{cc}/\text{分}$)を変えて、 O_2/COCl_4 比を変えたときの、 $0.63 \mu\text{m}$ での吸収量($\Delta\alpha$)の変化を示す図であり、第5図は $0.63 \mu\text{m}$ における吸収量($\Delta\alpha$)を説明する図である。

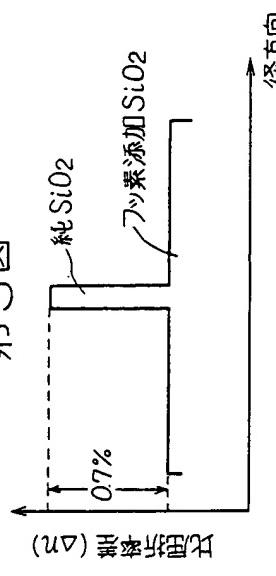
代理人 内田 明
代理人 萩原亮一
代理人 安西篤夫
代理人 平石利子



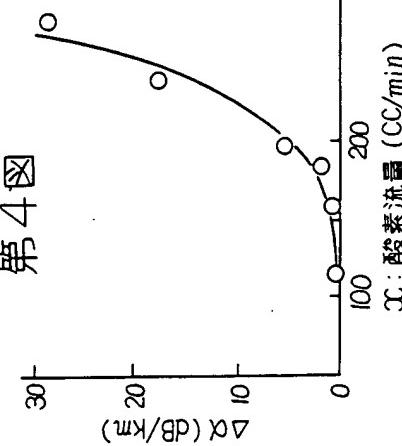
第2図



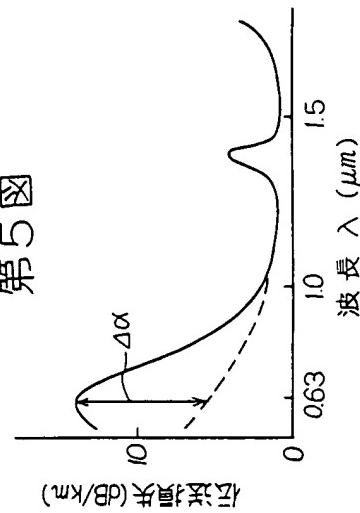
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

⑦発明者 田中 豪太郎 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内